

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10064514
PUBLICATION DATE : 06-03-98

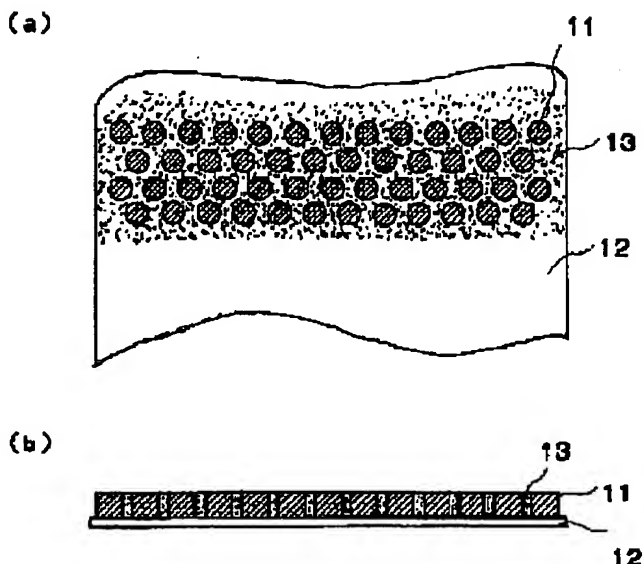
APPLICATION DATE : 13-08-96
APPLICATION NUMBER : 08213527

APPLICANT : YUASA CORP;

INVENTOR : YOSHIHISA HIROYOSHI;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 4/64 H01M 10/40

TITLE : LITHIUM ION SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance high rate discharge characteristics and suppress temperature rising in high rate discharge by arranging a mixture containing an active material formed on a current collector of a negative electrode or a positive electrode so as to have the density difference in the plane direction of the current collector.

SOLUTION: A negative electrode formed by arranging a negative mixture containing a negative active material such as carbon capable of absorbing/releasing lithium on a current collector and a positive electrode formed by arranging a positive mixture containing a positive active material comprising a composite oxide containing lithium such as LiNiO_2 on a current collector are stacked through a separator, and they are housed in a battery container together with a nonaqueous or solid electrolyte to constitute a lithium ion secondary battery. In the lithium ion secondary battery, at least one mixture, for example a positive (negative) mixture 11 on an about 10-50 μm thick Al(Cu) current collector 12 is distributed in a dotted shape, and an electrolyte is supplied to between the dots. The mixture 11 is preferable to be arranged so as to have a thickness of 80 μm or more, a volume ratio of 30 volume percent or more, a diameter or a maximum diagonal length of 3mm or less, and a distance of 0.5mm or more.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-64514

(43)公開日 平成10年(1998)3月6日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M	4/02 B
	4/64			4/64 A
	10/40			10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-213527

(22)出願日 平成8年(1996)8月13日

(71)出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション
大阪府高槻市城西町6番6号

(72)発明者 野田 智彦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72)発明者 伊藤 隆

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

(72)発明者 吉久 洋悦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ
アサコーポレーション内

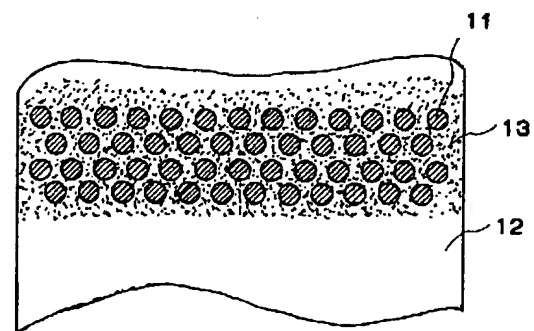
(54)【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57)【要約】

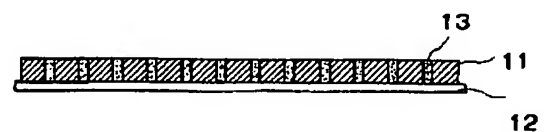
【課題】 高率放電特性の改良、高率放電時の温度上昇が抑制できるリチウムイオン二次電池を得る。

【解決手段】 リチウムを吸蔵、放出できる負極活物質を含む負極合剤からなる負極と、リチウムを含む複合酸化物からなる正極活物質を含む正極合剤からなる正極と、電解質とからなり、少なくとも一方の合剤を、集電体の平面方向に対して密度の差を設けて配設する。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵、放出できる負極活物質を含む負極合剤からなる負極と、リチウムを含む複合酸化物からなる正極活物質を含む正極合剤からなる正極と、電解質とからなるリチウムイオン二次電池において、少なくとも一方の合剤を、集電体の平面方向に対して密度の差を設けて配設したことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 請求項1記載のリチウムイオン二次電池において、負極または正極の、少なくとも一方の合剤をドット状に分布させたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池において、ドット状に分布させた合剤は厚みが $80\mu\text{m}$ 以上、体積比率が30容量%以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池において、ドット状に分布させた合剤は直径または最大対角線長が 3mm 以下、間隔が 0.5mm 以上であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池に関するもので、さらに詳しく言えば、その高率放電特性が改良でき、高率放電時の温度上昇が抑制できるリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、携帯用電子機器の小型化、多機能化に伴ってその電源として使用される小型電池は軽量化、大容量化が求められ、電気自動車用などの大容量が要求される大型電池にも軽量化、長寿命化が求められている。リチウムイオン二次電池はリチウムを吸蔵、放出できる負極活物質を含む負極合剤を用いているため、負極活物質にリチウムやリチウムを主体とする合金を用いた二次電池のように、充電時に負極上に析出するデンドライトによって内部短絡を生じるという問題がないことから、各方面から注目されている。

【0003】上記したリチウムを吸蔵、放出できる負極活物質を含む負極合剤を用いたリチウムイオン二次電池は電解質に非水電解液を用いたものが既に実用化され、その高率放電特性の改良、高率放電時の温度上昇の抑制といった面での研究がなされている。

【0004】前記リチウムイオン二次電池の代表的なものは、正極が集電体としてのアルミニウム箔の表面に正極活物質としてのコバルト酸リチウム LiCoO_2 を均一な厚みで塗布したものからなり、負極が集電体としての銅箔の表面に負極活物質としての炭素等の粒子を均一な厚みで塗布したものからなり、このような正極と負極とがセパレータを介して重ね合わされて渦巻状に巻き込まれたり、平板状に複数枚積層されて電槽内に収容され

たものがある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記したリチウムイオン二次電池は、高率放電時に、正極活物質および負極活物質内でリチウムイオンの拡散が追いつかないことによって放電容量が低下するという問題、正極および負極のエッジ部に電流が集中することによって放電容量が低下するという問題、正極活物質および負極活物質が均一な厚みであるため、正極および負極の全面で発熱して温度上昇が増大するという問題があった。

【0006】

【課題を解決する為の手段】上記課題を解決するため、請求項1記載の発明は、リチウム吸蔵、放出できる負極活物質を含む負極合剤からなる負極と、リチウムを含む複合酸化物からなる正極活物質を含む正極合剤からなる正極と、電解質とからなるリチウムイオン二次電池において、少なくとも一方の合剤を、集電体の平面方向に対して密度の差を設けて配設したことを特徴とするものであり、これにより、低密度の部分でリチウムイオンを容易に拡散させることができ、高密度の部分のエッジ部に電流を分散させることができる。

【0007】また、請求項2記載の発明は、請求項1記載のリチウムイオン二次電池において、負極または正極の、少なくとも一方の合剤をドット状に分布させたことを特徴とするものであり、これにより、ドット状に分布させた合剤の間隙には非水電解液や固体電解質のような電解質が充填され、この間隙でリチウムイオンを容易に拡散させることができる。

【0008】また、請求項3記載の発明は、請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池において、ドット状に分布させた合剤は厚みが $80\mu\text{m}$ 以上、体積比率が30容量%以上であることを特徴とするものであり、これにより、低密度の部分でのリチウムイオンの拡散を効率よく行うことができ、高密度の部分でのエッジ部への電流を効果的に分散させることができる。

【0009】また、請求項4記載の発明は、請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池において、ドット状に分布させた合剤は直径または最大対角線長が 3mm 以下、間隔が 0.5mm 以上であることを特徴とするものであり、これにより、低密度の部分でのリチウムイオンの拡散を効率よく行うことができ、高密度の部分でのエッジ部への電流を効果的に分散させることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明をその実施の形態に基づいて説明する。

【0011】図1は本発明の実施の形態に係るリチウムイオン二次電池に使用する正極1の平面図(a)および断面図(b)で、11はニッケル酸リチウム LiNiO_2 を正極活物質として含む正極合剤、12はアルミニウム箔からなる集電体である。前記正極1は前記集電体1

2上に正極合剤11が円形のドット状に配設されて構成され、ドット状の正極合剤11の直径を3mm以下とし、間隔を0.5mm以上になるようにするとともに、厚みを80 μ m以上とし、体積比率を30容量%以上としている。また、前記集電体12は厚みを10~50 μ mとしている。

【0012】上記のように正極合剤11を配設することにより、ドット状に分布した正極合剤11の間隙に非水電解液や固体電解質のような電解質13を充填することができ、この部分でのリチウムイオンの拡散を促進させることができ、高率放電特性を改良することができる。とともに、高率放電時の電流をドット状の正極合剤11の各エッジに分散させることができ、それに伴う発熱が前記非水電解液の対流や固体電解質を介在させての放熱によって緩和され、温度上昇を抑制することができる。

【0013】上記した実施の形態では、正極合剤11を円形のドット状に配設しているが、その形状は円形に限るものではなく、ドット状の正極合剤11の最大対角線長を3mm以下とし、間隔を0.5mm以上になるようにするとともに、厚みを80 μ m以上とし、体積比率を30容量%以上とすれば、図2のような三角形、図3のような四角形、図4のような六角形などの多角形であってもよいことは言うまでもない。

【0014】また、上記した実施の形態では、ドット状に分布した正極合剤11の間隙は空間にしているが、ドット状の活物質の直径または最大対角線長を3mm以下とし、間隔を0.5mm以上になるようにするとともに、厚みを80 μ m以上とし、体積比率を30容量%以上とすれば、図5のような異なる厚みの別のドット状の正極合剤11'を設けることもできる。

【0015】同様に、本発明の実施の形態に係るリチウムイオン二次電池に使用する負極の場合は、炭素粒子を負極活物質として含む負極合剤を銅箔からなる集電体上に円形のドット状に配設し、ドット状の負極合剤の直径を3mm以下とし、間隔を0.5mm以上になるようにするとともに、厚みを80 μ m以上とし、体積比率を30容量%以上としている。また、前記集電体は厚みを10~50 μ mとしている。

【0016】上記のように作製した正極と負極とをポリエチレン製の微孔膜からなるセパレータを介在させて積層し、渦巻状に巻き込んだ巻回体または複数枚積層した積層体とし、非水電解液とともに電槽内に収納して本発明のリチウムイオン二次電池とする。なお、前記非水電解液とセパレータに代えて固体電解質を用いてもよい。また、前記正極または負極は少なくとも一方が上記のように作製されたものであってもよい。

【0017】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

【0018】(実施例1) 正極活物質としてのニッケル酸リチウム LiNiO_2 粉末が90重量部と導電剤とし

てのアセチレンブラック粉末が10重量部とからなる混合粉末74重量部、非水電解液としての溶質 LiPF_6 を混合溶媒エチレンカーボネイト、ジエチルカーボネイト、ジメチルカーボネイトに溶解させたもの22重量部、結着材としてのエポキシアクリレート樹脂4重量部を混練して正極合剤ペーストとし、これを厚みが20 μ mの集電体としてのアルミニウム箔上に、直径が約2.5mmの円形で、約0.5mmの間隔でドット状に分布するようにプリントし、紫外線を照射して硬化させて正極とする。こうして得られた正極合剤の厚みは120 μ m、体積比率は50容量%であった。一方、負極活物質としての炭素粉末が65重量部、前記組成と同一の非水電解液が30重量部、前記結着材樹脂が5重量部を混練して負極合剤ペーストとし、これを厚みが10 μ mの集電体としての銅箔上に正極と同様にプリントし、紫外線を照射して硬化させて負極とする。この負極の負極合剤も正極の正極合剤と同様にドット状に分布し、厚みは110 μ m、体積比率は55容量%であった。次に、前記正極および負極の40mm×30mmのものを、セパレータとしての厚みが25 μ mの微孔性ポリエチレン膜を介在させて積層してユニットセルとし、このユニットセルを複数枚重ね合わせ、各ユニットセルを並列に接続した後、金属電槽に収納し、非水電解液を注液した後、封口して1000mAhの電池を作製した。

【0019】(実施例2) ドット状に分布した負極合剤の厚みを95 μ mとした以外は実施例1と同一の電池を作製した。

【0020】(比較例1) 正極合剤の厚みを均一の105 μ mとし、負極合剤の厚みを均一の95 μ mとした以外は実施例1と同一の電池を作製した。

【0021】(比較例2) 正、負極とも直径を5mmの円形とし、間隔を約0.3mmとし、正極合剤の厚みを110 μ mとし、負極合剤の厚みを105 μ mとしてドット状に分布させた以外は実施例1と同一の電池を作製した。

【0022】上記した実施例および比較例の電池を、室温下において0.2Cの充電電流で充電終止電圧が4.2Vまで充電した後、2Cの放電電流で放電終止電圧2.7まで放電させる高率放電試験と短絡試験に供したところ、高率放電試験では室温下での0.2Cの放電電流での放電容量を100%とすると、実施例1のものは88%、実施例2のものは86%、比較例1のものは67%、比較例2のものは74%であり、短絡試験では実施例1および実施例2のものは異常は認められなかったのに対し、比較例1のものは破裂し、比較例2のものは安全弁が開いて電解液の蒸気が噴出したことが確認された。

【0022】このことから、本発明に係るリチウムイオン二次電池は高率放電特性にすぐれ、短絡時のような過大な電流が流れた時も温度上昇が抑制でき、それによ

て安全性も向上できたことがわかる。

【0023】上記した実施例および比較例では、正、負極合剤の厚みが $95\mu\text{m}$ 以上、体積比率が55容量%であったが、正、負極合剤の厚みが $60\sim 70\mu\text{m}$ 程度以下の場合や体積比率が20～30容量%程度以下の場合には、単位面積当りの電流密度が小さくなるので、高率放電特性や温度上昇といった点での問題はないので、本発明の構成は特に大容量形のリチウムイオン二次電池の高率放電特性を改良したり、温度特性を向上させる上で有効である。

【0024】

【発明の効果】以上、詳述した如く、本発明のリチウムイオン二次電池は、高率放電特性にすぐれ、高率放電時の温度上昇も抑制できるから、安全性の点においてすぐ

れ、きわめて工業的価値の高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係るリチウムイオン二次電池の正極活物質の分布を示す平面図(a)および断面図(b)である。

【図2】前記実施の形態に係る変形例の平面図である。

【図3】前記実施の形態に係る変形例の平面図である。

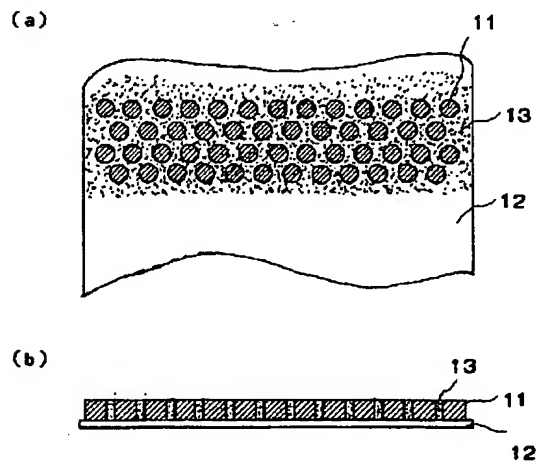
【図4】前記実施の形態に係る変形例の平面図である。

【図5】前記実施の形態に係る変形例の平面図である。

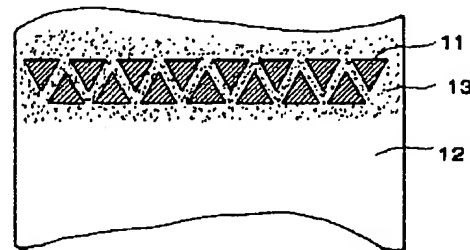
【符号の説明】

- 1 正極
- 11 正極合剤
- 12 集電体
- 13 電解質

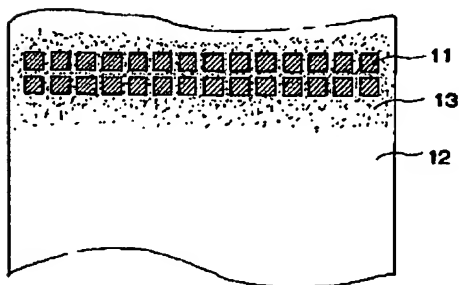
【図1】



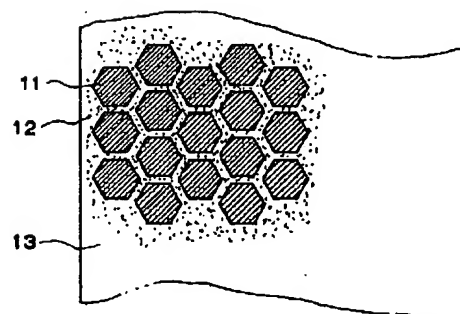
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

